



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26011

Диоксид углерода в атмосфере. Пути снижения его концентрации

***П. С. Хомякова^{1,2}✉, У. С. Глебездина^{1,2}, Д. Р. Нигматуллин¹, О. С. Морозова¹,
Е. С. Васильев¹, И. И. Морозов¹***

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: khomiakova.polina@yandex.ru

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 05.04.2024 г.; после доработки: 20.05.2024 г.; принята в печать: 28.05.2024 г.

Аннотация – Ежегодное увеличение выбросов CO₂ продолжает прогрессировать и приводит к изменению климата. Для достижения целей, поставленных в Парижском климатическом соглашении, необходимы меры по улавливанию CO₂ в дополнение к сокращению выбросов углекислого газа. В статье описываются и обсуждаются современные методы улавливания CO₂. Уделено внимание проблемам естественных путей поглощения CO₂ морской водой и в процессе фотосинтеза. Подробно рассмотрены технологии улавливания двуокси углерода на промышленных предприятиях, основанные на абсорбции CO₂ водными растворами различных аминов. Представлен раздел по токсичности аминов и продуктов их трансформации в атмосфере. Проведена оценка времени жизни аминов в атмосфере. Приведены схемы атмосферных реакций метиламинов, диметиламинов и триметиламинов.

Ключевые слова: углекислый газ, парниковый эффект, аминное улавливание CO₂, время жизни токсичных аминов в воздухе.

Monitoring soil, air, water status

UDC 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26011

Carbon dioxide in the atmosphere, problems of reducing its concentration

***Polina S. Khomiakova^{1,2}✉, Ulyana S. Glebezdina^{1,2}, Danil R. Nigmatullin¹,
Olga S. Morozova¹, Evgeniy S. Vasilev¹, and Igor I. Morozov¹***

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: khomiakova.polina@yandex.ru

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Received: April 5, 2024; Revised: May 20, 2024; Accepted: May 31, 2024

Abstract – The annual increase in CO₂ emissions continues to progress and leads to climate change. To achieve the goals set in the Paris Climate Agreement, measures to capture CO₂ are needed in addition to reducing carbon dioxide emissions. This article describes and discusses

modern CO₂ capture methods. Attention is paid to the problems of natural ways of CO₂ absorption by sea water and in the process of photosynthesis. The technologies for capturing carbon dioxide in industrial enterprises, based on the absorption of CO₂ by aqueous solutions of various amines, are considered in detail. A section on the toxicity of amines and their transformation products in the atmosphere is presented. The lifetime of amines in the atmosphere was assessed. Schemes of atmospheric reactions of methylamines, dimethylamines and trimethylamines are given.

Keywords: carbon dioxide, greenhouse effect, amine capture of CO₂, lifetime of toxic amines in the air.

ВВЕДЕНИЕ

Основываясь на последних данных, полученных в обсерватории Мауна Лоа [1], концентрация CO₂ в воздухе в последнее время стремительно увеличивается, достигнув 421 ppm в 2024 году.

Углекислый газ играет важную роль в регуляции теплового баланса Земли, задерживая часть теплового излучения от ее поверхности. Увеличение содержания углекислого газа в атмосфере приводит к ряду негативных последствий, включая повышение средней температуры планеты, изменение климатических условий, подъем уровня океана и другие экологические и социально-экономические проблемы.

Со времени промышленной революции XIX века уровень антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу непрерывно возрастал и, чтобы предотвратить дальнейшее усиление глобального потепления, необходимо принять меры по снижению концентрации углекислого газа в атмосфере. Этого можно добиться за счет целенаправленного сокращения выбросов CO₂. [2]

На рисунке 1 представлены данные по распределению выбросов CO₂ в мире в 2018 году, приведенные Международным энергетическим агентством (International Energy Agency).

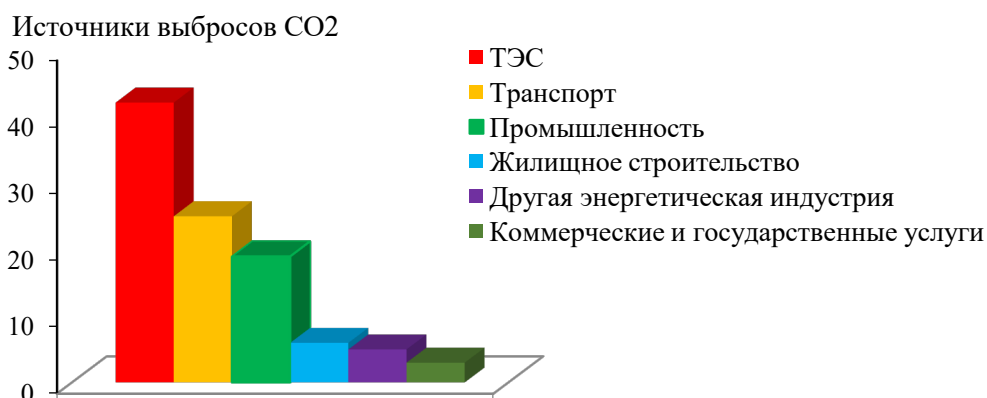


Рис. 1. Доля выбросов CO₂ от различных источников в 2018 году [3].

Fig.1. Share of CO₂ emissions from various sources worldwide in 2018 [3].

Из этой диаграммы видно, что основными источниками углекислого газа являются теплоэлектростанции (ТЭС) (42%), затем идет транспорт (25%) и промышленность (19%), на остальные источники в сумме приходится 14%.

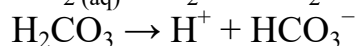
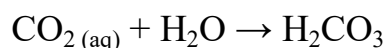
В настоящее время научные исследования направлены на разработку и усовершенствование технологий, позволяющих улавливать, использовать и хранить двуокись углерода (технологии Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS)) для снижения суммарного антропогенного вклада в его выбросы. В ближайшие годы можно ожидать кратного роста CCUS-проектов во всем мире. [4]

В данной работе рассмотрены естественные пути поглощения диоксида углерода из атмосферы, такие как: растворение газа в морской воде и фотосинтез, а также эффективные абсорбционные системы с абсорбентами на основе аминов, которые интенсивно используются в последнее десятилетие во многих странах.

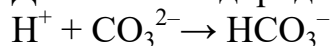
Целью работы является обсуждение проблем, связанных со снижением концентрации CO_2 в атмосфере, с акцентом на токсичность аминов и продуктов их трансформации в атмосфере.

Естественные пути поглощения углекислого газа

Океаны играют важную роль в поглощении углекислого газа, благодаря его растворимости в воде. Растворение углекислого газа в водной среде происходит инертно и, поэтому медленно. С ростом концентрации CO_2 в океане образуется угольная кислота:



Далее ион водорода вступает в реакцию с карбонат-ионом:



Наблюдения за средним уровнем pH воды в океанах с 1950 по 2020 год показали, что он снизился с 8,15 до 8,05 [5, 6].

Процесс растворения CO_2 обратим, и зависит от давления, температуры и концентрации газа. При стандартных условиях (25°C и давлении 1 атм) диоксид углерода растворяется в воде примерно до 1,7 грамм на литр.

На рисунке 2 представлена зависимость растворимости CO_2 в воде от температуры. Видно, что понижение температуры способствует увеличению растворимости. Увеличение давления также приводит к увеличению растворимости.

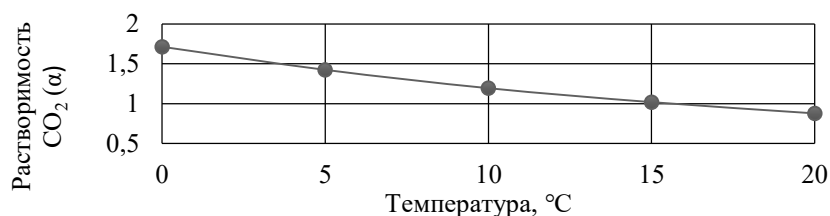


Рис. 2. Зависимость растворимости CO_2 в воде от температуры (α – коэффициент абсорбции, равный приведенному к нормальным условиям объему газа (m^3), поглощенному 1 m^3 воды. [7].

Fig. 2. Dependence of CO_2 solubility in water on temperature (α – absorption coefficient equal to the volume of gas reduced to normal conditions (m^3) absorbed by 1 m^3 of water [7].

Несмотря на длительность процессов исследований растворимости CO_2 в морской воде было проведено лишь несколько таких измерений при

парциальном давлении газа 101,3 кПа. С момента первых измерений большинство авторов предпочитали экстраполировать данные, основанные на растворимости диоксида углерода в водных растворах хлорида натрия. В работе [8] проанализированы составы равновесных растворов с помощью инфракрасной спектроскопии, а авторы исследования [9] использовали гравиметрическое определение. Данные этих работ расходятся на целых 3,8% при более высоких температурах и солёности.

Главная проблема в таких измерениях заключается в том, что для углекислого газа отклонение от приближения идеального газа намного превышает точность, с которой можно измерить его растворимость. Измерения проведенные авторами работ [9] и [10] показали, что значения растворимости в искусственной морской воде обычно занижены и составляют в среднем 6%.

В процессе фотосинтеза диоксид углерода трансформируется, преобразуя световую энергию в химическую энергию, запасая её в виде образования глюкозы.

В цикле Кальвина [11] углекислый газ из атмосферы преобразуется в органические молекулы. Этот процесс не требует света и происходит в строме хлоропластов. Кислород, образующийся в результате фотолиза воды, выделяется в атмосферу.

Общую схему фотосинтеза можно представить следующим образом:

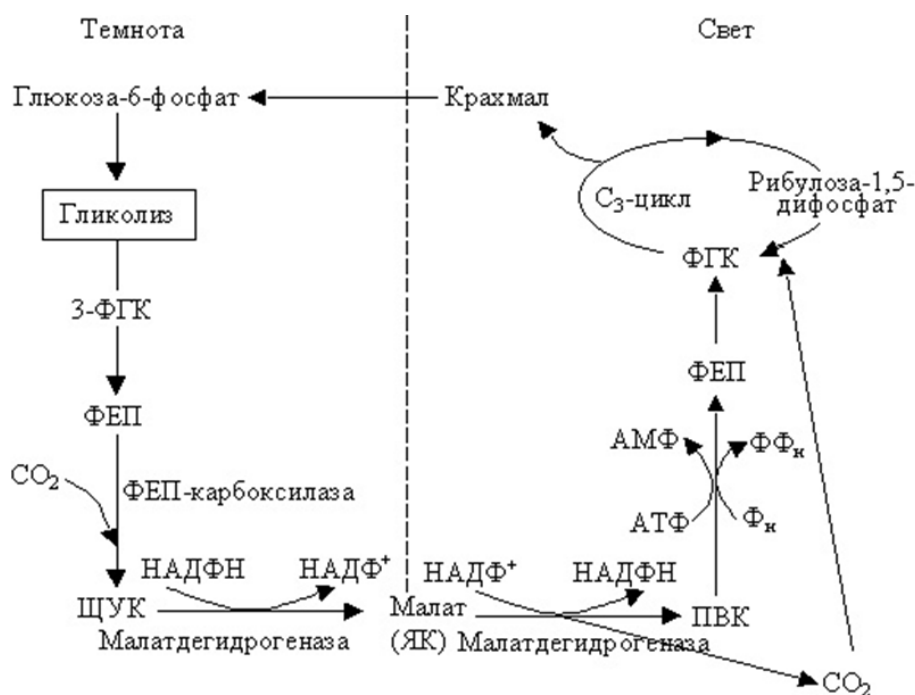
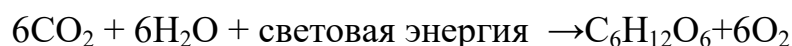


Рис 3. Фотосинтез в темновую и световую фазы [11].

Fig 3. Photosynthesis in the dark and light phases [11].

Поглощение углекислого газа листьями и его преобразование в сахара посредством фотосинтеза является основой жизни. Примерно 25% выбросов диоксида углерода ассимилируется наземными экосистемами, что способствует понижению концентрации парниковых газов в атмосфере [12].

Уменьшение концентрации CO_2 в результате поглощения лесной растительностью является очень важным. Но в перспективе этот вклад скорее всего будет понижаться в связи с уменьшением площадей лесных массивов.

Для контроля изменений климата необходимы детальные знания процессов улавливания CO_2 в атмосфере в результате фотосинтеза.

Современное производство и использование энергии приводит к значительным выбросам углекислого газа, что увеличивает его концентрацию в атмосфере, которая превышает естественное поглощение CO_2 морской водой и в процессах фотосинтеза.

Способы и технологии улавливания CO_2

Углекислый газ может быть выделен с помощью различных методов или процессов [13, 14]:

- **Кислородное сжигание.** Топливо сжигается в среде кислорода и рециркулируемого CO_2 . После исключения NO_x получение CO_2 сводится к относительно простому процессу конденсации воды из дымовых газов, состоящих в основном из CO_2 и водяного пара.
- **Улавливание перед сжиганием.** Используется на электростанции с комбинированным циклом с интегрированной (внутрицикловой) газификацией. Диоксид углерода улавливается из потока топливного газа под давлением.
- **Улавливание в химическом цикле.** Использование кальциевых или высокотемпературных химических циклов с оксидами металлов в качестве носителя кислорода.
- **Улавливание после сжигания.** Является наиболее широко применяемым подходом. Большинство таких технологий улавливания, представляют собой абсорбционные системы с абсорбентами на основе аминов. Дополнительные технологии, относящиеся к категории улавливания после сжигания, включают адсорбцию на твердом сорбенте (цеолиты, активированный уголь и др.), топливные элементы, способные концентрировать CO_2 , включая топливные элементы с расплавленным карбонатом натрия и калия и мембранное разделение.

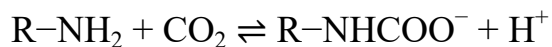
Цель состоит в том, чтобы максимально избирательно удалить нужный компонент из газовой фазы через процесс сорбции. При адсорбции компонент газовой фазы поглощается жидким или твердым сорбентом.

Поглощение может происходить в результате физической или химической абсорбции [15]. Для отделения CO_2 наиболее часто используемыми методами являются методы химической абсорбции. Основным преимуществом химического поглощения является высокая чистота потока продукта, содержащего диоксид углерода (более 99% CO_2).

Абсорбция CO_2 аминами

Очистка аминами – это традиционный промышленный метод отделения CO_2 . Для этой процедуры обычно используется моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА). В этом процессе

очищаемый газ поступает в контейнер при повышенном давлении. В него распыляются мелкодисперсные капли аминового поглотителя. Диоксид углерода сначала растворяется в воде, а затем в результате химической реакции связывается, например, с МЭА. Таким образом, оставшийся газ очищается от CO_2 [15].



После улавливания CO_2 аминовыми растворами происходит отделение аминов от диоксида углерода и возвращение их в технологический цикл.

Непрерывная система очистки отходящих газов, используемая для удаления CO_2 из потока дымовых газов, приведена на рисунке 4.

Отходящий газ от угольной электростанции поступает в абсорбционную колонну-абсорбер (1). На рис. 3 CO_2 представлен черными частицами, а другие компоненты в дымовом газе, главным образом азот и водяной пар, представлены зелеными частицами. Смесь воды и амина (синие частицы) входит в верхнюю часть абсорбера (2), и амин реагирует с CO_2 внутри абсорбера с образованием карбонатной соли (3). Очищенный газ покидает верх абсорбера (4), а карбонатная соль выходит из абсорбера (5) и переносится в стриппер (6). Горячий амин из ребойлера (7) поступает в стриппер, заставляя карбонатную соль нагреваться. В результате карбонатная соль реагирует с чистым CO_2 и чистым амином (8). Амин, образовавшийся в десорбере, переносится в ребойлер, где он нагревается и переносится в стриппер (8) или рециркулируется в абсорбер (9). Чистый CO_2 , образовавшийся в абсорбере (10), сжимается и транспортируется (11) к месту хранения.

Технология с использованием аминов представляет собой перспективное решение для снижения уровня CO_2 в атмосфере, что в свою очередь способствует смягчению климатических изменений и достижению глобальных целей по сокращению выбросов парниковых газов.

Во всем мире проводятся исследования по оптимизации и усовершенствованию аминовых технологий и снижению энергозатрат при их использовании. [16–17]

Соли аминокислот являются хорошей альтернативой аминам. Для повышения растворимости аминокислоты нейтрализуют сильным основанием, например, гидроксидом натрия или калия. В качестве сорбента можно использовать непосредственно соль аминокислоты [4]. Преимущество использования аминокислот в том, что они устойчивы к окислительному и термическому разложению. Кроме того, они обладают низкой токсичностью [13].

В работе [18] соли N-замещенных аминокислот в полиэтиленгликоле обратимо поглощают углекислый газ в соотношении 1:1. Считается, что карбаминовая кислота является абсорбированной формой CO_2 , что было подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии *in situ*, а также расчетами DFT. Захваченный CO_2 может быть преобразован непосредственно в оксазолидиноны и, таким образом, можно избежать десорбции CO_2 .

Карбонаты представляют еще одну возможность химического поглощения. Скорость реакции поглощения диоксида углерода ограничена

скоростью образования гидрокарбоната [4]. Реакции, происходящие в водных растворах карбонатов:



Щелочные растворы солей, такие как раствор карбоната калия и раствор карбоната натрия, в основном используются для отделения CO_2 из-за их основного характера.

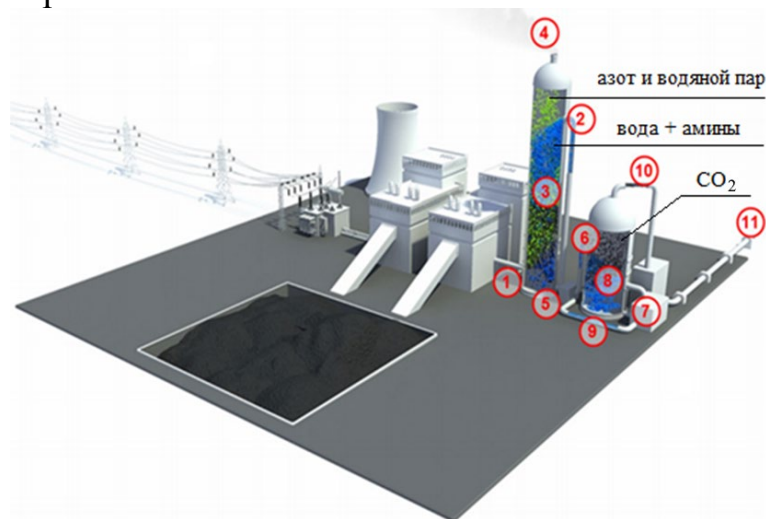


Рис 4. Технологическая схема улавливания образующегося при сжигании CO_2 методом аминовой очистки.

Fig. 4. Scheme for capturing CO_2 generated during fuel combustion based on amine technologies.

Токсичность аминов и продуктов их трансформации в атмосфере

При использовании аминовой очистки от CO_2 незначительная часть аминов будет попадать в атмосферу. При деградации аминов в результате атмосферных процессов образуется множество продуктов, значительная часть которых может быть еще более токсичной, чем сам амин. Поэтому важно определить опасность применения этой технологии для окружающей среды.

Экологические проблемы, возникающие при аварийной ситуации, связаны с выбросом аминов в атмосферу. Первичные алифатические амины оказывают разъедающее действие на кожу и раздражают слизистые оболочки. Алифатические амины поражают нервную систему, вызывают нарушения проницаемости стенок кровеносных сосудов и клеточных мембран, функций печени и развитие дистрофии [19, 20].

Поэтому очень важно оценить время жизни аминов в атмосфере. Как известно, основным окислителем органических соединений в атмосфере служит гидроксильный радикал $\text{OH}^\cdot$ и атомарный хлор Cl [21–23].

Доминирующая роль гидроксильного радикала в фотохимии тропосферы сделала необходимым уточнение его содержания в атмосфере. В [21] проведена критическая оценка методов измерений и рассмотрены зарегистрированные концентрации $\cdot\text{OH}$ в окружающем воздухе. Обсуждены фотохимические модели, используемые для прогнозирования концентраций $\cdot\text{OH}$, и проводится сравнение измеренных и смоделированных концентраций. Тропосферные концентрации в диапазонах $(0,5\text{--}5) \cdot 10^6$ $[\text{OH}] \text{ см}^{-3}$ среднее дневное значение

(измерения) и в расчетах предполагается, что суточные концентрации равны $(0,3-3) \cdot 10^6 \cdot [\text{OH}] \text{ см}^{-3}$. Модельные исследования показывают, что сезонные колебания концентрации OH меняются примерно в 3 раза. Средняя концентрация $\cdot\text{OH}$ в тропосфере в Северном полушарии [22], составляющая около $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$, что не противоречит имеющейся фотокинетической информации.

В исследовании [23] оценены атмосферные концентрации атома хлора Cl , радикала монооксида хлора $\text{ClO}\cdot$ и гидроксильного радикала $\cdot\text{OH}$ в прибрежно-морском пограничном слое. Используется стационарный подход к их концентрациям в равновесии с другими химическими веществами атмосферы. Весной 1999 года на четырех объектах на Тайване были проведены измерения микроэлементов в атмосфере - HCl , Cl_2 , HCHO , H_2O_2 , CH_3OOH , CH_4 , CO , SO_2 , NO , NO_2 и O_3 . Результаты показывают, что концентрации атома Cl и радикалов $\text{ClO}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$ значительно снижаются с увеличением облачности. Рассчитанные средние дневные концентрации Cl , $\text{ClO}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$ составляют $3 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^7$ и $6 \cdot 10^5$ молекул/ см^3 соответственно. Из-за высокой реакционной способности Cl по отношению к углеводородам и уровня его концентрации, конкурирующего с уровнем $\cdot\text{OH}$, Cl в этих случаях должен быть значительным поглотителем углеводородов.

Время жизни аминов в атмосфере

Зная усредненные концентрации гидроксильных радикалов [24–33], атомов хлора [30] и соответствующие константы скорости их реакций с аминами, можно оценить время жизни аминов, попавших в атмосферу.

Таблица 2. Оценка времени жизни аминов в атмосфере в реакции с гидроксильными радикалами.

Расчетная дневная концентрация гидроксильных радикалов $\text{OH} \sim 6 \cdot 10^5$ молекул/ см^3

Table 2. Estimation of the lifetime of amines in the atmosphere in reaction with hydroxyl radicals.

Estimated daily concentration of hydroxyl radicals $\text{OH} \sim 6 \cdot 10^5$ molecules/ см^3

Реакция аминов с радикалами OH	Константа скорости $\text{см}^3/\text{molecule s}$	Температура $T, \text{ K}$	Время жизни $t, \text{ сек.}$	Ссылка
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	6,39E-11	298	2,6E4	34
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	6,62E-11	298	2,5E4	35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	2,54E-11	298	6,6E4	34
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	2,77E-11	298	6,0E4	35
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2$	4,40E-11	298	3,8E4	36
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	5,73E-11	298	2,9E4	34
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	3,59E-11	298	4,6E4	37
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	6,11E-11	298	2,7E4	35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	2,54E-11	298	6,5E4	34
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты} + \text{H}_2\text{O}$	2,00E-11	298	8,3E4	36
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	2,19E-11	299	7,6E4	38
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты} + \text{H}_2\text{O}$	5,20E-11	298	3,2E4	36
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	1,19E-10	298	1,4E4	39
$\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	1,66E-11	298	1E5	40
$\text{трет-С}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$	1,20E-11	298	1,4E5	41

Таблица 3. Оценка времени жизни аминов в атмосфере с атомами хлора. Расчетная дневная концентрация атомов хлора $\text{Cl} \sim 3 \cdot 10^5$ молекул/см³ [42]

Table 3. Estimation of the lifetime of amines in an atmosphere with chlorine atoms. Estimated daily concentration of chlorine atoms $\text{Cl} \sim 3 \cdot 10^5$, [42] molecules/cm³

Реакция аминов с атомами хлора	Константа скорости, см ³ /молекул·с	Температура, Т, К	Время жизни t, час
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$	3,69E-10	300	9,0E3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$	5,73E-11	300	5,8E4
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$	3,89E-10	300	8,6E3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4,83E-10	300	6,9E3
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$	2,94E-10	300	1,1E4
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$	2,90E-10	298	1,1E4
$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$	3,79E-10	300	8,8E3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$	3,68E-10	300	9E3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$	3,89E-10	300	8,5E3

Продукты деградации аминов в атмосфере

Основными продуктами атмосферного фотоокисления метиламина являются метанимин и формамид. Нитрометиламин является лишь второстепенным продуктом; выход этого соединения будет зависеть от локальной пропорции смешивания реакции $\text{NO}-\text{NO}_2$. На рисунке 5 приведена схема основных путей атмосферного фотоокисления метиламина [43].

На рисунке 6 приведена схема основных путей атмосферного фотоокисления диметиламина. Основными продуктами атмосферного фотоокисления диметиламина являются метилметанимин, метилформамид, формальдегид и метанимин, н-нитрозодиметиламин (НДМА) и н-нитродиметиламин [43]. Следует отметить, что в значительной степени ряд из этих продуктов являются токсичными веществами.

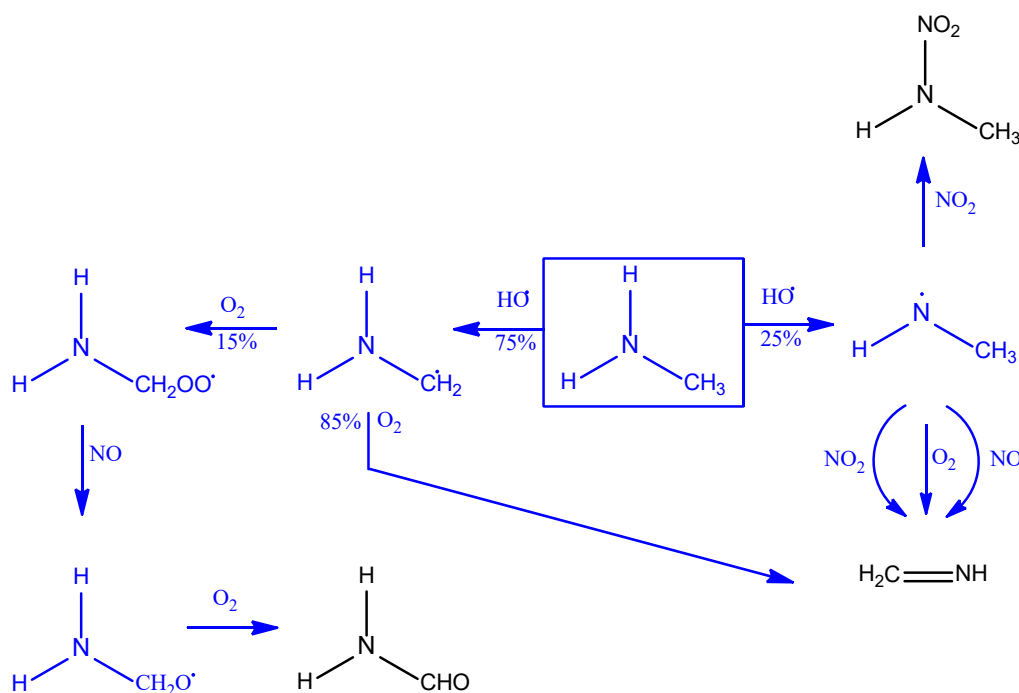


Рис. 5 Основные пути атмосферного фотоокисления метиламина

Fig. 5 Main pathways of atmospheric photooxidation of methylamine

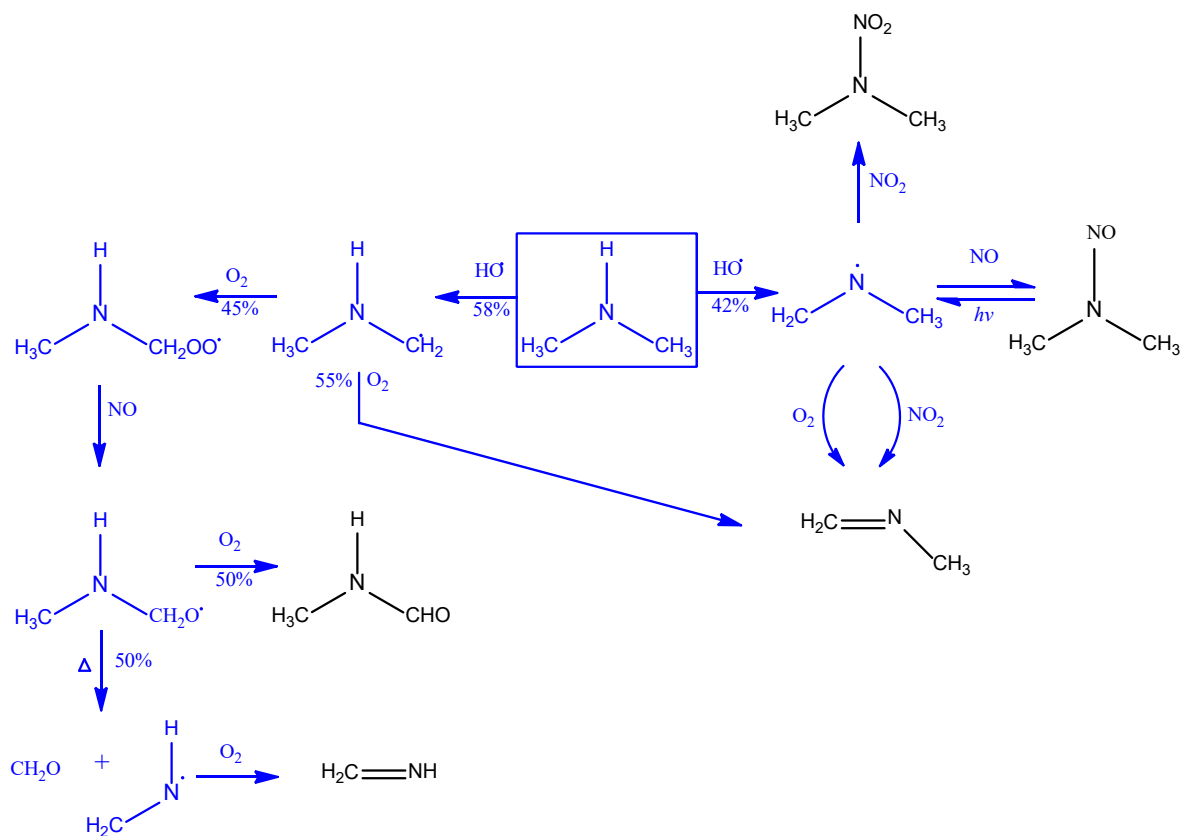


Рис. 6. Основные пути атмосферного фотоокисления диметиламина.

Fig. 6. Main pathways of atmospheric photooxidation of dimethylamine.

На рисунке 7 представлена схема основных путей атмосферного фотоокисления триметиламина. В третичных аминах первоначальное отщепление водорода может происходить только от алкильной цепи, а последующее образование нитрозаминов и нитраминов требует разрыва связи C–N [43]. Основными продуктами атмосферного фотоокисления триметиламина являются формальдегид, метилметанимин и диметилформамид, являющиеся такими же токсичными веществами, как и триметиламин.

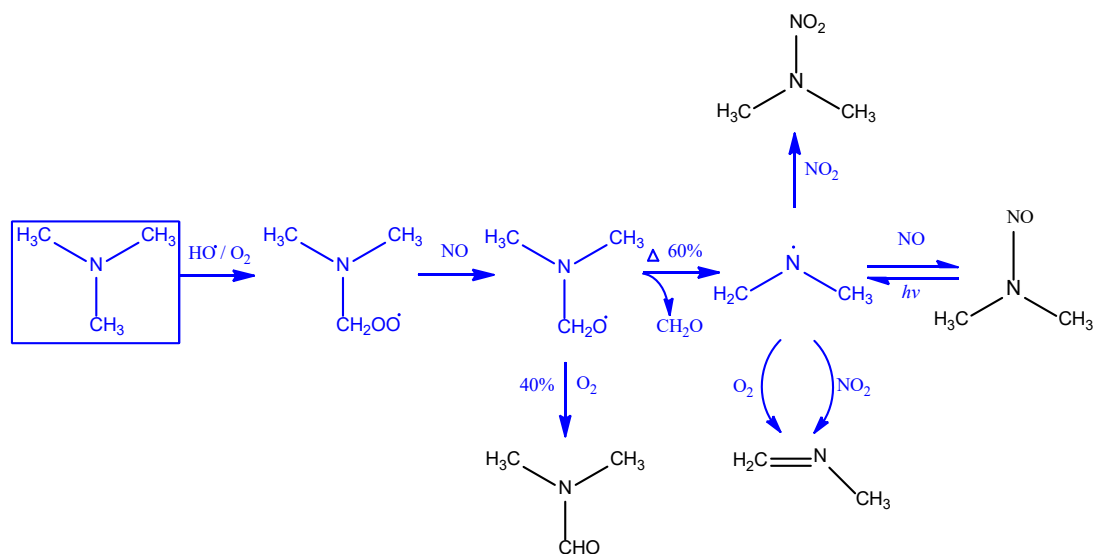


Рис. 7. Основные пути атмосферного фотоокисления триметиламина.

Fig. 7. Main pathways of atmospheric photooxidation of trimethylamine.

Проблемы улавливания диоксида углерода с использованием аминов.

Ниже приведены основные проблемы, возникающие в процессе улавливания углекислого газа:

- Низкое давление отходящих газов из источников создает сложности при переносе CO_2 из газа в аминовый раствор.
- Содержание кислорода в отходящих газах приводит к деградации аминов и образованию кислот, приводящих к коррозии трубопроводов и установок.
- Высокое потребление энергии на очистку аминовой смеси, возврат амина в технологический цикл, сжатие углекислого газа и транспортировку его к месту «захоронения».
- Сложность технологических установок требует квалифицированного персонала.
- Определение наиболее подходящих мест для консервации, «захоронения» и возможного использования CO_2 в химической технологии для производства полезных веществ.

Одним из основных факторов, сдерживающих применение технологий улавливания диоксида углерода из отходящих газов, является высокая стоимость установок. По примерным оценкам цена установки составляет ~75% от общих затрат на улавливание, транспорт и утилизацию диоксида углерода [44].

Захоронение CO_2 на шельфе океана

Углекислый газ улавливается из отходящих газов предприятий и транспортируется по трубопроводам в места хранения, в качестве которых можно использовать истощенные нефтяные и газовые месторождения. Но особую эффективность как резервуара для хранения CO_2 выполняет океанический шельф в специально выбранных областях на морском дне, где безопасно удерживается в течение длительного времени. Шельфы океана представляют собой потенциально подходящие места для такого захоронения из-за их относительной близости к континентам и глубоким водам, которые могут обеспечить стабильные условия для долгосрочного хранения.

На рисунке 8 изображен пример фиксации CO_2 от аминного технологического комплекса путем перегонки сжиженного диоксида углерода по трубопроводу.

При повышении давления и охлаждении диоксид углерода легко сжижается и находится в жидком состоянии при температурах до -57°C . Газообразный CO_2 обычно сжимают до давления более 8 Мпа [45], с тем чтобы предотвратить двухфазовые режимы потока и повысить плотность CO_2 , благодаря чему снижается стоимость его транспортировки.

Транспортировка к месту захоронения очищенного углекислого газа осуществляется с помощью системы трубопроводов или танкеров. Перед транспортировкой CO_2 на хранение может потребоваться дополнительная обработка дымового газа для удаления загрязнителей воздуха и не сжиженных газов (например, азот). Захоронение и закачивание под землю жидкого диоксида углерода осуществляется с помощью газового насосного агрегата при

различном давлении $\sim (10 - 100 \text{ Мпа})$. При этих давлениях труба диаметром 1 м способна транспортировать до 70000 тонн CO_2 в сутки.

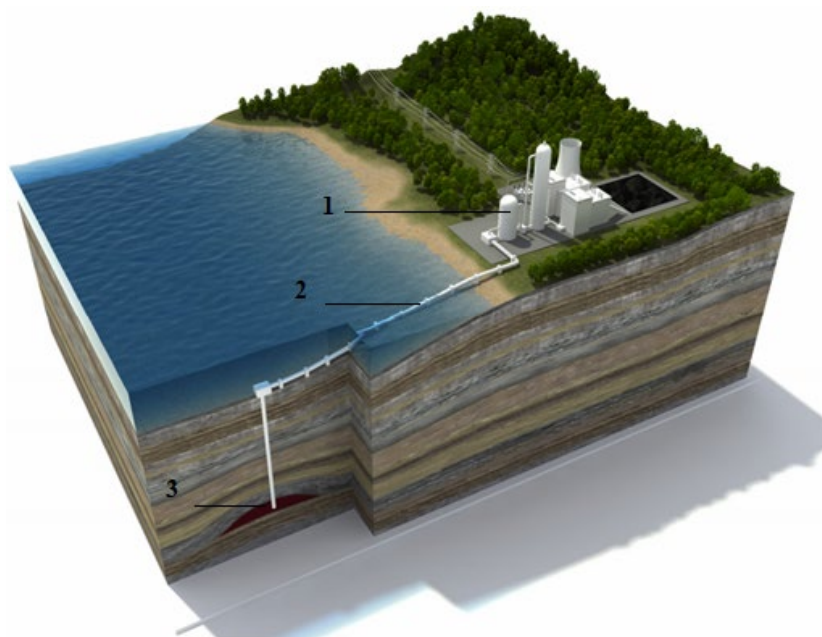


Рис. 8. Схема захоронения CO_2 . 1 – абсорбционная колонна, 2 – трубопровод, 3 – место захоронения.

Fig.8. CO_2 disposal scheme. 1 – absorption column, 2 – pipeline, 3 – disposal site.

Систему трубопровода необходимо изготавливать из коррозионностойкого сплава или использовать полимерное покрытие, поскольку насыщенный влагой диоксид углерода является коррозионно-агрессивным.

Плотность CO_2 составляет $\sim 50\text{--}80\%$ от плотности воды [8–10]. Это близко к плотности некоторых видов сырой нефти. При закачивании в шельф возникают выталкивающие силы, стремящиеся направить диоксид углерода в верх, поэтому для обеспечения закрепления CO_2 важно наличие хорошо герметизирующей перекрывающей породы над выбранным резервуаром.

Увеличение сохраняемой доли CO_2 , включает: образование твердых гидратов CO_2 и/или жидких озер на морском дне. Растворение природных карбонатов может увеличить сроки хранения приблизительно до 10 000 лет.

Технология захоронения углекислого газа имеет как экономическую, так и экологическую перспективу использования, так как с ее помощью CO_2 возвращается в естественную среду, образуя антропогенный цикл диоксида углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образующийся при сжигании органического топлива диоксид углерода играет главную роль в возникновении парникового эффекта. Методы уменьшения выбросов CO_2 и возможные пути их сокращения являются одной из глобальных проблем, связанных с изменениями климата.

Океаны, являются одним из важных стоков CO_2 из атмосферы. Однако в перспективе может наблюдаться тенденция к сокращению поглощения CO_2 ,

связанное с повышением температуры и уменьшением его растворимости. Рассмотрены проблемы, возникающие при оценке поглощения CO_2 морской водой. Естественное поглощение двуокиси углерода океанами и в процессе фотосинтеза уже не справляется с поддержанием равновесия в природе. Необходимо увеличение площадей лесов молодого возраста, которые смогут эффективно поглощать двуокись углерода в ходе фотосинтеза. Возможно это станет одним из доступных и эффективных путей снижения содержания CO_2 в атмосфере.

Производство электроэнергии, тепла, промышленность и транспорт на 80–90% ответственны за выбросы CO_2 .

Показано, что применение технологии улавливания CO_2 с помощью аминов перспективное решение для снижения уровня CO_2 в атмосфере, способствующее смягчению климатических изменений и достижению глобальных целей по сокращению выбросов парниковых газов. В то же время использование этой технологии требует решения многих вышеуказанных технических, экономических и экологических проблем.

Проведена оценка времени жизни аминов в атмосфере, что является важным показателем степени токсичности попадающих в атмосферу аминов.

Приведены схемы атмосферных реакций метиламинов, диметиламинов и триметиламинов.

Таким образом, улавливание, последующее использование или захоронение диоксида углерода являются эффективным способом снижения эмиссии CO_2 в атмосферу.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования (регистрационные номера тем №122040500060-4 и АААА-А21-121011990019-4) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-05-50076 (МИКРОМИР).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-05-50076 (МИКРОМИР) and within the framework of the state task of Russia (№122040500060-4 and АААА-А21-121011990019-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Agusti-Panareda, Anna, Jerome Barre, Sebastien Massart, et al (2023). Technical Note: The CAMS Greenhouse Gas Reanalysis From 2003 To 2020. *Atmospheric chemistry and physics*, 23(6), ACP, 23, 3829–3859. <https://doi.org/10.5194/acp-23-3829-2023>.

2. Kammerer S., Borho I., Jung J., & Schmidt M.S. (2023). Review: CO₂ capturing methods of the last two decades, *Int. J. Env. Sc.Tech.* 20, 8087–8104. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04680-0>
3. IEA.CO₂ Emissions From Fuel Combustion 2018.
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/>. (accessed 20.05.2024).
4. Fishedick, M., Görner, K., & Thomeczek, M. (2015). *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19528-0>
5. Иванов В.П. (2016). *Химические процессы в океане и улавливание углекислого газа*. Санкт-Петербург: Гидрометеиздат.
6. Горбунов Д.С. (2015). *Моделирование улавливания углекислого газа океаном и его влияние на климат*. Москва: Издательство РАН. С. 56–58.
7. *Краткий справочник физико-химических величин*. (2003). Изд. десятое, ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. СПб.: Иван Федоров. С. 240.
8. Yuan-Hui, Li, & Tien-Fung, Tsui. (1971). The Solubility of CO₂ in Water and Sea Water, *J. Geophys. Res.*, 76(18), 4203–4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>.
9. Murray, Charles Nicholas & Joseph P. Riley. (1971). The solubility of gases in distilled water and sea water—II. Oxygen. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 18(5), 533–541. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5).
10. Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3). 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
11. Campbell, Neil A.; B. Williamson; & R. J. Heyden (2006). *Biology: Exploring Life*. Boston, Massachusetts: Pearson Prentice Hall. P. 203–209.
12. Huntingford, C., Atkin, O.K., Martinez-de la Torre, A. et al. (2017). Implications of improved representations of plant respiration in a changing climate. *Nat. Commun.*, 8, 1602. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01774-z>.
13. Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., Kus T. (2022) Methods and Techniques for CO₂ Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. *Energies*, 15(3). 887. <https://doi.org/10.3390/en15030887>.
14. Fagerlund, J., Zevenhoven, R., Thomassen, J., Tednes, M., Abdollahi, F., Thomas, L., Nielsen, C. J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Zhu, L., Biliyok, C., & Zhurkin, A. (2021). Performance of an amine-based CO₂ capture pilot plant at the Forum Oslo Varne Waste to Energy plant in Oslo, Norway. *International J. Greenhouse Gas Control*, 106, 103242 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103242>
15. Schwister, K., & Leven, V. (2020), *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch (mit umfangreichem Zusatzmaterial)*, 4, aktualisierte und, erweiterte. Hanser, Carl scinexx, Das Wissensmagazin, P. 34. ISBN: 9783446461369.
16. Ишутина Е.О., Ишутина Е.О., Кустикова М.А. (2022). Анализ жидких растворителей для улавливания диоксида углерода. *Endless light in science*, С. 221–225.
17. Vega, F, Sanna, A, Navarrete, B, Maroto-Valer, MM & Cortés, VJ (2014). Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(6), 707–733. <https://doi.org/10.1002/ghg.1446>.
18. Liu, A.-H.; Ma, R.; Song, C.; Yang, Z.-Z.; Yu, A.; Cai, Y.; He, L.-N.; Zhao, Y.-N.; Yu, B.; & Song, Q.-W. (2012). Equimolar CO₂ capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(45), 11306–11310. <https://doi.org/10.1002/anie.201205362>.
19. Салов Б.В. *Амины*. Химическая энциклопедия в 5 т. Гл. ред. Кнунянц И.Л.. М.: Советская энциклопедия, 1988. ISBN 5-85270-008-8.
20. Greim, H., Bury, D., Klimisch, H. J., Oeben-Negele, M., & Ziegler-Skylakakis, K. (1998). Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship. *Chemosphere*, 36(2), 271–295. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00365-2).

21. Hewitt, C.N., & Roy, M. (1967). Harrison, Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical—a review. *Atmospheric Environment*. 19(4). 545–554. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90033-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90033-2)
22. Tan, W., Zhu, L., Mikoviny, T., Nielsen, C.J., et al. (2018). Theoretical and Experimental Study on the Reaction of tert-Butylamine with OH Radicals in the Atmosphere. *J. Phys Chem A*. 122(18), 4470–4480. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01862>.
23. Chang, C.T., Liu, T.H., & Jeng, F.T. (2004). Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ Res*. 94(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.008>.
24. Kit M. Williams (2002). *Climate Change Information*. Published by UNEP and UNFCCC. P. 55.
25. Mikoviny, T.; Nielsen, Claus J.; Tan, Wen; et al, Ambient Measurements of Amines by PTR-QiTOF: Instrument Performance Assessment and Results from Field Measurements in the Vicinity of TCM. Mongstad. *Energy Procedia*. 114, 1017–1021 <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1246>.
26. Zhu, Liang, Mikoviny, T., Wisthaler, A., & Nielsen, C. (2017). A Sampling Line Artifact in Stack Emission Measurement of Alkanolamine-enabled Carbon Capture Facility: Surface Reaction of Amines with Formaldehyde. *Energy Procedia*. 114, 1022 –1025. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1247>.
27. Antonsen, Simen Gjølseth; Bunkan, Arne Joakim Coldevin; et al (2017). Atmospheric Chemistry of tert-butylamine and AMP. *Energy Procedia*, 114, 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1248>.
28. Bunkan, Arne Joakim Coldevin; Mikoviny, Tomas; Nielsen, Claus Jørgen; et al, (2016). Experimental and Theoretical Study of the OH-Initiated Photo-oxidation of Formamide. *J. Phys. Chem. A*, 120(8), 1222–1230. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b00032>.
29. Bunkan, A.J., Hetzler, J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Nielsen, C.J., & Olzmann M. (2015) The reactions of N-methylformamide and N,N-dimethylformamide with OH and their photo-oxidation under atmospheric conditions: experimental and theoretical studies. *Phys Chem Chem Phys*, (10), 59. <https://doi.org/10.1039/C4CP05805D>.
30. Zhu, L., Schade, G.W., & Nielsen, C.J. (2013) Real-time monitoring of emissions from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities. *Environ Sci Technol*. 47(24), 14306–14314. <https://doi.org/10.1021/es4035045>.
31. Tang, Yizhen & Nielsen, Claus Jørgen (2013). Theoretical Study on the Formation and Photolysis of Nitrosamines (CH₃CH₂NHNO and (CH₃CH₂)₂NNO) under Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A*. 117(1). 126–132. <https://doi.org/10.1021/jp307812m>.
32. Rozenberg, Mark; Loewenschuss, Aharon & Nielsen, Claus Jørgen (2012). H-Bonded Clusters in the Trimethylamine/Water System: A Matrix Isolation and Computational Study. *J. Phys. Chem. A*, 116(16), 4089–4096. <https://doi.org/10.1021/jp3020035>.
33. Crutzen, P., & Fishman, J. (1977). Average concentrations of OH in the troposphere, and the budgets of CH₄, CO, H₂ and CH₃CCl₃. *Geophys. Res.*, 4(8) 321–324. <https://doi.org/10.1029/GL004i008p00321>.
34. Onel, L.; Thonger, L.; Blitz, M.A.; Seakins, P.W.; Bunkan, Arne Joakim Coldevin & Solimannejad, Mohammad (2013). Gas-Phase Reactions of OH with Methyl Amines in the Presence or Absence of Molecular Oxygen. An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A*, 117(41), 10736–10745. <https://doi.org/10.1021/jp406522z>.
35. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1978). Rate Constants for the Reactions of the OH Radical with (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N, and C₂H₅NH₂ over the Temperature Range 298–426°K. *J. Chem. Phys.* 68, 1850–1853, <https://doi.org/10.1063/1.435906>.
36. Butkovskaya, N.I.; & Setser, D.W. (2016). Branching Ratios and Vibrational Distributions in Water-Forming Reactions of OH and OD Radicals with Methylamines. *J. Phys. Chem. A*. 120(34), 6698–6711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06411>.

37. Carl, S.A.; & Crowley, J.N.(1998). Sequential two (blue) photon absorption by NO₂ in the presence of H₂ as a source of OH in pulsed photolysis kinetic studies: rate constants for reaction of OH with CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N, and C₂H₅NH₂ at 295 K. *J. Phys. Chem. A.*, 102(42), 8131–8141. <https://doi.org/10.1021/jp9821937>.
38. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1977). Rate Constants for the Reaction of the OH Radical with CH₃SH and CH₃NH₂ over the Temperature Range 299-426K. *J. Chem. Phys.* 66, 1578–1581. <https://doi.org/10.1063/1.434076>.
39. Tuazon, E.C.; Martin, P.; Aschmann, S.M.; Arey, J.; & Atkinson, R. (2011). Kinetics of the Reactions of OH Radicals with 2-Methoxy-6-(trifluoromethyl)pyridine, Diethylamine, and 1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxan-1-ol at 298 +/- 2 K. *Intern. J. Chem. Kin.*, 43(11), 631–638. <https://doi.org/10.1002/kin.20594>.
40. Speak, T.H.; Medeiros, D.J.; Blitz, M.A.; & Seakins, P.W. (2021). OH Kinetics with a Range of Nitrogen-Containing Compounds: N-Methylformamide, t-Butylamine, and N-Methyl-propane Diamine. *J. Phys. Chem. A.*, 125(48), 10439–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08104>.
41. Koch, R.; Kruger, H-U.; Elend, M.; Palm, W-U.; & Zetzsch, C. (1996). Rate constants for the gas-phase reaction of OH with amines: tert-butyl amine, 2,2,2-trifluoroethyl amine, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *Intern. J. Chem. Kin.*, (2), 807–815. <https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.
42. Nicovich, J. M.; Mazumder, S.; Laine, P. L.; et al. (2015). An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, and (CH₃)₃N. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2), 911–917. <https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.
43. Nielsen, C.J.; Herrmann, H., Weller, Ch. (2012). Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6684–6704. <https://doi.org/10.1039/c2cs35059a>.
44. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. (2020). Улавливание и хранение диоксида углерода – проблемы и перспективы. *Башкирский химический журнал*, 27(3), 103–115.
45. Чернова Е.В., Кузнецова Л. В. (2019). *Углекислый газ и его воздействие на экосистемы океана*. М.: Издательство МГУ. С. 31–32.

References:

1. Agusti-Panareda, Anna, Jerome Barre, Sebastien Massart, et al (2023). Technical Note: The CAMS Greenhouse Gas Reanalysis From 2003 To 2020. *Atmospheric chemistry and physics*, 23(6), ACP, 23, 3829–3859. <https://doi.org/10.5194/acp-23-3829-2023>.
2. Kammerer S., Borho I., Jung J., & Schmidt M.S. (2023). Review: CO₂ capturing methods of the last two decades, *Int. J. Env. Sc.Tech.* 20, 8087–8104. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04680-0>
3. IEA.CO₂ Emissions From Fuel Combustion 2018. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/>. (accessed 20.05.2024).
4. Fishedick, M., Görner, K., & Thomeczek, M. (2015). *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19528-0>
5. Ivanov, P.S. et al. (2015). Analysis of the effects of coal combustion on the subsurface and the atmosphere. *Journal of Engineering Research*, (6), 20–30. (in Russ.).
6. Gorbunov, D.S. et al. (2015). *Modeling of carbon dioxide capture by the ocean and its impact on climate*. Moscow: Publishing House of the Russian Academy of Sciences. P. 56–58. (in Russ.).
7. *A short reference book of physico-chemical quantities*. (2003). Tenth edition. Edited by Ravdel A.A. & A.M. Ponomareva. St. Petersburg: Ivan Fedorov. P. 240 (in Russ.).
8. Yuan-Hui, Li, & Tien-Fung, Tsui. (1971). The Solubility of CO₂ in Water and Sea Water, *J. Geophys. Res.*, 76(18), 4203–4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>.

9. Murray, Charles Nicholas & Joseph P. Riley. (1971). The solubility of gases in distilled water and sea water—II. Oxygen. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 18(5), 533–541. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5).
10. Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3). 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
11. Campbell, Neil A.; B. Williamson; & R. J. Heyden (2006). *Biology: Exploring Life*. Boston, Massachusetts: Pearson Prentice Hall. P. 203–209.
12. Huntingford, C., Atkin, O.K., Martinez-de la Torre, A. et al. (2017). Implications of improved representations of plant respiration in a changing climate. *Nat. Commun.*, 8, 1602. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01774-z>.
13. Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., Kus T. (2022) Methods and Techniques for CO₂ Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. *Energies*, 15(3). 887. <https://doi.org/10.3390/en15030887>.
14. Fagerlund, J., Zevenhoven, R., Thomassen, J., Tednes, M., Abdollahi, F., Thomas, L., Nielsen, C. J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Zhu, L., Biliyok, C., & Zhurkin, A. (2021). Performance of an amine-based CO₂ capture pilot plant at the Forum Oslo Varde Waste to Energy plant in Oslo, Norway. *International J. Greenhouse Gas Control*, 106, 103242 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103242>
15. Schwister, K., & Leven, V. (2020), *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch (mit umfangreichem Zusatzmaterial)*, 4, aktualisierte und, erweiterte. Hanser, Carl scinexx, Das Wissensmagazin, P. 34. ISBN: 9783446461369.
16. Ishutina E.O., Ishutina E.O., & Kustikova M.A. (2022). Analysis of liquid solvents for carbon dioxide capture. *Endless light in science*, P. 221–225. (in Russ.).
17. Vega, F, Sanna, A, Navarrete, B, Maroto-Valer, MM & Cortés, VJ (2014). Degradation of amine-based solvents in CO₂ capture process by chemical absorption. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(6), 707–733. <https://doi.org/10.1002/ghg.1446>.
18. Liu, A.-H.; Ma, R.; Song, C.; Yang, Z.-Z.; Yu, A.; Cai, Y.; He, L.-N.; Zhao, Y.-N.; Yu, B.; & Song, Q.-W. (2012). Equimolar CO₂ capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angewandte Chemie International Edition* , 51(45), 11306–11310. <https://doi.org/10.1002/anie.201205362>.
19. Salov, B.V. *Amines*. Chemical encyclopedia: in 5 volumes. Ch. ed. I. L. Knunyants. - M.: Soviet Encyclopedia, 1988. ISBN 5-85270-008-8.
20. Greim, H., Bury, D., Klimisch, H. J., Oeben-Negele, M., & Ziegler-Skylakakis, K. (1998). Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship. *Chemosphere*, 36(2), 271–295. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00365-2).
21. Hewitt, C.N., & Roy, M. (1967). Harrison, Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical—a review. *Atmospheric Environment*. 19(4). 545–554. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90033-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90033-2)
22. Tan, W., Zhu, L, Mikoviny, T., Nielsen, C.J., et al. (2018). Theoretical and Experimental Study on the Reaction of tert-Butylamine with OH Radicals in the Atmosphere. *J. Phys Chem A*. 122(18), 4470–4480. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01862>.
23. Chang, C.T., Liu, T.H., & Jeng, F.T. (2004). Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ Res*. 94(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.008>.
24. Kit M. Williams (2002). *Climate Change Information*. Published by UNEP and UNFCCC. P. 55.
25. Mikoviny, T.; Nielsen, Claus J.; Tan, Wen; et al, Ambient Measurements of Amines by PTR-QiTOF: Instrument Performance Assessment and Results from Field Measurements in the Vicinity of TCM. Mongstad. *Energy Procedia*. 114, 1017–1021 <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1246>.
26. Zhu, Liang, Mikoviny, T., Wisthaler, A., & Nielsen, C. (2017). A Sampling Line Artifact in Stack Emission Measurement of Alkanolamine-enabled Carbon Capture Facility: Surface

- Reaction of Amines with Formaldehyde. *Energy Procedia*. 114, 1022–1025.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1247>.
27. Antonsen, Simen Gjølseth; Bunkan, Arne Joakim Coldevin; et al (2017). Atmospheric Chemistry of tert-butylamine and AMP. *Energy Procedia*, 114, 1026–1032.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1248>.
 28. Bunkan, Arne Joakim Coldevin; Mikoviny, Tomas; Nielsen, Claus Jørgen; et al, (2016). Experimental and Theoretical Study of the OH-Initiated Photo-oxidation of Formamide. *J. Phys. Chem. A*, 120(8), 1222–1230. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b00032>.
 29. Bunkan, A.J., Hetzler, J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Nielsen, C.J., & Olzmann M. (2015) The reactions of N-methylformamide and N,N-dimethylformamide with OH and their photo-oxidation under atmospheric conditions: experimental and theoretical studies. *Phys Chem Chem Phys*, (10), 59. <https://doi.org/10.1039/C4CP05805D>.
 30. Zhu, L., Schade, G.W., & Nielsen, C.J. (2013) Real-time monitoring of emissions from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities. *Environ Sci Technol*. 47(24), 14306–14314. <https://doi.org/10.1021/es4035045>.
 31. Tang, Yizhen & Nielsen, Claus Jørgen (2013). Theoretical Study on the Formation and Photolysis of Nitrosamines ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHNO}$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NNO}$) under Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A*. 117(1). 126–132. <https://doi.org/10.1021/jp307812m>.
 32. Rozenberg, Mark; Loewenschuss, Aharon & Nielsen, Claus Jørgen (2012). H-Bonded Clusters in the Trimethylamine/Water System: A Matrix Isolation and Computational Study. *J. Phys. Chem. A*, 116(16), 4089–4096. <https://doi.org/10.1021/jp3020035>.
 33. Crutzen, P., & Fishman, J. (1977). Average concentrations of OH in the troposphere, and the budgets of CH_4 , CO, H_2 and CH_3CCl_3 . *Geophys. Res.*, 4(8) 321–324.
<https://doi.org/10.1029/GL004i008p00321>.
 34. Onel, L.; Thonger, L.; Blitz, M.A.; Seakins, P.W.; Bunkan, Arne Joakim Coldevin & Solimannejad, Mohammad (2013). Gas-Phase Reactions of OH with Methyl Amines in the Presence or Absence of Molecular Oxygen. An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A*, 117(41), 10736–10745. <https://doi.org/10.1021/jp406522z>.
 35. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1978). Rate Constants for the Reactions of the OH Radical with $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ over the Temperature Range 298–426°K. *J. Chem. Phys.* 68, 1850–1853, <https://doi.org/10.1063/1.435906>.
 36. Butkovskaya, N.I.; & Setser, D.W. (2016). Branching Ratios and Vibrational Distributions in Water-Forming Reactions of OH and OD Radicals with Methylamines. *J. Phys. Chem. A*. 120(34), 6698–6711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06411>.
 37. Carl, S.A.; & Crowley, J.N.(1998). Sequential two (blue) photon absorption by NO_2 in the presence of H_2 as a source of OH in pulsed photolysis kinetic studies: rate constants for reaction of OH with CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ at 295 K. *J. Phys. Chem. A*, 102(42), 8131–8141. <https://doi.org/10.1021/jp9821937>.
 38. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1977). Rate Constants for the Reaction of the OH Radical with CH_3SH and CH_3NH_2 over the Temperature Range 299–426°K. *J. Chem. Phys.* 66, 1578–1581. <https://doi.org/10.1063/1.434076>.
 39. Tuazon, E.C.; Martin, P.; Aschmann, S.M.; Arey, J.; & Atkinson, R. (2011). Kinetics of the Reactions of OH Radicals with 2-Methoxy-6-(trifluoromethyl)pyridine, Diethylamine, and 1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxan-1-ol at 298 ± 2 K. *Intern. J. Chem. Kin.*, 43(11), 631–638. <https://doi.org/10.1002/kin.20594>.
 40. Speak, T.H.; Medeiros, D.J.; Blitz, M.A.; & Seakins, P.W. (2021). OH Kinetics with a Range of Nitrogen-Containing Compounds: N-Methylformamide, t-Butylamine, and N-Methyl-propane Diamine. *J. Phys. Chem. A*, 125(48), 10439–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08104>.
 41. Koch, R.; Kruger, H-U.; Elend, M.; Palm, W-U.; & Zetzsch, C. (1996). Rate constants for the gas-phase reaction of OH with amines: tert-butyl amine, 2,2,2-trifluoroethyl amine, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *Intern. J. Chem. Kin.*, (2), 807–815.
<https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.

42. Nicovich, J. M.; Mazumder, S.; Laine, P. L.; et al. (2015). An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, and $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2), 911–917. <https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.
43. Nielsen, C.J.; Herrmann, H., Weller, Ch. (2012). Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6684–6704. <https://doi.org/10.1039/c2cs35059a>.
44. Akhmetova V.R., & Smirnov O.V. (2020). Carbon dioxide capture and storage – problems and prospects. *Bashkir Chemical Journal*, 27(3). 103–115. (in Russ.).
45. Chernova E.V., Kuznetsova L.V. (2019). *Carbon dioxide and its impact on ocean ecosystems*. Moscow: Moscow State University Publishing House. P. 31–32. (in Russ.).